



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0045525
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 08월 01일
Date of Application AUG 01, 2002

출원인 : 에스케이케미칼주식회사
Applicant(s) SK CHEMICALS. CO., LTD.

REC'D 27 MAY 2003

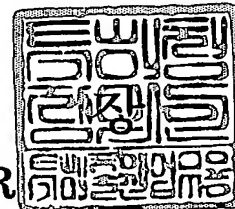
WIPO PCT



2003 년 05 월 09 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.08.01
【발명의 명칭】	2,6- 나프탈렌 디카르복실산의 정제방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR REFINING 2,6-NAPHTHALENE DICARBOXYLIC ACID
【출원인】	
【명칭】	에스케이케미칼주식회사
【출원인코드】	1-1998-002067-1
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-040032-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종인
【성명의 영문표기】	LEE, JONG IN
【주민등록번호】	631116-1051112
【우편번호】	463-500
【주소】	경기도 성남시 분당구 구미동 222 건영아파트 1001동 802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심현섭
【성명의 영문표기】	SHIM, HYUN SUP
【주민등록번호】	670130-1019118
【우편번호】	137-040
【주소】	서울특별시 서초구 반포동 삼호가든아파트 501동 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신용준
【성명의 영문표기】	SHIN, YONG JUN
【주민등록번호】	760827-1696315

【우편번호】	152-099
【주소】	서울특별시 구로구 개봉본동 170-45 개봉그린맨션 105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노항덕
【성명의 영문표기】	ROH,HANG DUK
【주민등록번호】	570210-1009924
【우편번호】	425-170
【주소】	경기도 안산시 사동 1514번지 상록마을 106동 204호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	362,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 관한 것으로, 특히 아민 염 형태의 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 용매를 사용하여 재결정하는 공정을 포함하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 순수한 산화 공정의 부산물인 아세테이트를 용매로 사용하여 경제적이고 환경친화적으로 수득할 수 있다.

【색인어】

2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염, 알코올, 양자성 극성용매, 아세테이트, 탈 아민화, 재결정, 정제

【명세서】

【발명의 명칭】

2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법 {METHOD FOR REFINING 2,6-NAPHTHALENE
DICARBOXYLIC ACID}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 경제적이고 환경 친화적으로 수득할 수 있는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 관한 것이다.
- <2> 2,6-나프탈렌 디카르복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid)과 디올의 중합으로 만들어진 폴리에스테르는 열적 안정성, 장력 강도, 기체 투과성 등 여러 물성에서 우수하다고 알려져 있고, 필름, 섬유, 저장 용기 등에 좋은 재료로 기대된다. 특히, 2,6-나프탈렌 디카르복실산과 에틸렌 글리콜의 중합으로 만들어지는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 대체할 것으로 기대된다.
- <3> 2,6-나프탈렌 디카르복실산은 2,6-디메틸 나프탈렌(2,6-dimethyl naphthalene)을 코발트, 망간, 브롬 화합물 촉매 하에서 산소 기체로 산화하여 얻어진다. 이렇게 얻어진 소위 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산은 2,6-디메틸나프탈렌의 불완전한 산화로 얻어지는 포밀 나프토익산, 메틸 나프토익산 등 하나의 관능기를 갖는 산과 나프탈렌 고리의 붕괴로 얻어지는 트리멜리트산, 및 브롬화 나프탈렌, 나프토익산, 나프탈렌 트리카복실

산, 구조가 밝혀지지 않은 유색의 유기 불순물, 또는 코발트, 망간 착물 등의 금속 불순물 등 많은 불순물을 포함한다.

- <4> 상기와 같이 많은 불순물을 포함하는 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산과 에틸렌 글리콜과의 중합으로 얻어지는 폴리에스테르는 물리성, 열 안정성, 구조적 안정성 등에서 좋지 않은 성질을 보여준다. 더욱이 폴리에스테르가 색을 띄게 되어 낮은 품질이 된다.
- <5> 불순물들 중 메틸 나프토익산, 나프토익산 등 모노 카르복실산의 불순물이 특히 문제이다. 만약 이들 모노 카르복실산이 일정량을 넘으면, 폴리에스테르 생성과정에서 고분자화율이 떨어지고, 젤화와 착색이 이루어진다는 문제점이 있다. 특히 포틸 나프토익산이 위 문제에 치명적인 영향을 미친다. 따라서 높은 품질의 폴리에스테르를 얻기 위해서는 이들 불순물을 감소시키는 것이 중요하다.
- <6> 2,6-나프탈렌 디카르복실산은 높은 온도에서 분해되어 증류로 정제할 수 없고, 일반적인 용매에도 잘 용해되지 않아 재결정 또한 용이하지 않기 때문에 정제가 용이하지 않다.
- <7> 현재까지 알려진 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제는 하기와 같은 몇 가지 방법이 있다. 첫째로, 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 일반 용매에 녹이고 재결정하는 방법이다. 둘째로, 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알칼리 염으로 만든 후, 용해하여 재결정하는 방법이다. 셋째로, 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 아민 염으로 만든 후, 용해하여 재결정하는 방법이다. 또한, 상업적으로는 2,6-나프탈렌 디카르

복실산을 메탄올과 반응시켜 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트(2,6-NDC)를 제조하고, 증류를 통해 이를 정제하여 순수한 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트를 생산, 판매하고 있다. 그러나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조에서도 알 수 있듯이 폴리에스테르 합성의 원료물질로 에스테르보다 산이 공정성 및 경제성에서 유리하므로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 직접 정제하는 편리하고 경제적인 방법에 대한 연구가 더욱 요구된다.

<8> 종래 알려진 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 일반 용매에 용해시킨 후, 재결정하여 정제하는 방법으로, 미국특허 제 5,256,817호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 물이나 초산에 용해한 다음, 수소화시키고 결정화하여 정제하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 용해하기 위해 높은 온도로 가열해야 하므로, 나프토익산의 생성이 많아질 뿐만 아니라, 수소화 과정을 거쳐야 하므로 값비싼 금속 촉매를 사용해야 한다는 문제점이 있다.

<9> 일본공개특허공보 소62-230747호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 등의 극성 용매에 녹인 후, 활성 탄소에 흡착하고 수소화 반응을 거친 다음, 결정화하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 많은 양의 용매와 활성 탄소가 사용될 뿐 아니라, 용매가 수소화 될 수 있고, 또한 포밀 나프토익산이 제거되지 않아 생성물의 수율이 낮다는 문제점이 있다. 일본공개특허공보 평5-32586호는 피리딘이나 피리딘 유도체를 용매로 사용하여 용해시킨 후 결정화하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 정제하는 방법에 대하여 개시

하고 있으나, 이 방법 또한 용매에 대한 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 용해도가 온도에 민감하지 않아 수율이 낮다는 문제점이 있다.

<10> 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 정제하는 다른 방법으로, 이를 금속 염으로 만든 후, 용해하고 재결정하는 방법이 있다. 일본공개특허공보 소52-20993호와 일본공고특허공보 소48-68554호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 KOH나 NaOH의 수용액에 용해하여 알칼리 금속 염으로 만든 후, 고체 흡착제로 흡착시키고 결정화하여 정제하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 이는 생성된 모노 알칼리 염에 물을 가해 불균등화 반응 (disproportionation)시키면 정제된 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있다. 그러나, 상기 방법은 많은 양의 고체 흡착제와 용매가 사용되고, 모든 모노 알칼리 염이 결정화되기 때문에 나프토익산이나 포밀 나프토익산 등 불순물에 의해 생긴 염도 결정화되어, 이들을 분리하기 어렵다는 문제점이 있다.

<11> 일본공고특허공보 소52-20994호와 일본공고특허공보 소48-68555호는 이산 염 (diacid salt)으로 정제하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 이 방법은 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 KOH나 NaOH수용액에 용해시킨 후, 흡착제에 흡착하고 생성된 이산 염을 결정화시키는 것이다. 그러나, 상기 방법 또한 많은 양의 흡착제가 필요하고, 적은 양의 알칼리 염 불순물을 제거하기 어려울 뿐만 아니라, 수율이 낮다는 문제점이 있다. 일본 공개특허공보 평2-243652호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알칼리 수용액에 용해시킨 후, 물과 잘 섞이는 극성 유기 용매를 가해 알칼리 염을 석출시키는 방법에 대하여 개시하고 있으나, 높은 순도의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 얻을 경우 수율이 낮다는 문제점이 있다.

- <12> 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 아민 염 형태로 용해한 후 재결정하는 방법으로 정제하는 방법도 제안되었다. 생성된 아민 염 형태의 2,6-나프탈렌 디카르복실산은 아민의 끓는 점 이상의 온도로 가열하여 순수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산으로 얻을 수 있다. 일본공개특허공보 소50-142542호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 아민 수용액에 용해시킨 후, 용매를 증류, 농축하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 형태로 석출하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 일본공개특허공보 소50-135062호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 아민 수용액에 용해시킨 후, 용액을 냉각하거나 응축하여 석출시키는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 평5-294892호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알코올과 아민의 혼합용액에 녹인 후, 아민 염으로 석출하고, 가열하여 순수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 얻는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법들은 모두 높은 순도의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 얻을 경우 수율이 낮다는 문제점이 있다.
- <13> 미국특허 제 5,859,294호는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 아민과 혼합한 후, 물, 케톤, 또는 아세토니트릴의 혼합 용액에 용해시키고, 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산 디아민 염을 석출한 후, 이를 증류하여 순수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 얻는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나 상기 방법 고수율의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 얻기 위해 고온, 고압을 요구한다는 문제점이 있다.
- <14> 따라서, 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있는 편리하고 경제적인 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<16> 본 발명의 다른 목적은 정제 공정 중 사용된 용매를 재사용하고, 반응 공정의 부산물을 용매로 사용하여 환경 친화적이고, 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 용이하고 경제적으로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 정제할 수 있는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 있어서, 아민 염 형태의 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 용매를 사용하여 재결정하는 공정을 포함하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법을 제공한다.

<18> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<19> 본 발명자들은 고순도의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있는 정제방법에 대하여 연구하던 중, 아민 염 형태의 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매와 아세테이트를 함께 사용하여 재결정한 결과, 고순도의 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 고수율로 수득할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

- <20> 본 발명의 정제방법은 아민 염 형태의 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트의 혼합용액을 사용하여 재결정하여 정제하는 것을 특징으로 한다.
- <21> 2,6-디메틸나프탈렌의 산화 반응으로 얻어진 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산은 촉매로 사용된 코발트, 망간의 금속 착물과 나프탈렌 등이 브롬화된 브롬 화합물, 포밀 나프토익산, 나프토익산 등의 모노 산, 및 다른 유색 유기 화합물들의 불순물을 함유하고 있다. 상기 브롬 화합물들은 반응기를 부식시키고, 모노 산은 중합 반응을 방해할 뿐만 아니라, 유색 유기 화합물은 생성물의 색도를 저하시켜 품질에 나쁜 영향을 미친다. 본 발명은 상기와 같은 화합물들을 포함하는 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 아민 염 형태로 바꾼 뒤, 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 함께 사용하여 정제함으로써 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 환경 친화적이고 경제적으로 수득할 수 있다.
- <22> 본 발명의 바람직한 제 1 실시예에 따르면, 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제는 하기와 같은 공정으로 이루어진다.
- <23> a) 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하여 혼합하는 단계;
- <24> b) 상기 a)단계의 혼합물을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군
- <25> 으로부터 선택되는 양자성 극성용매에 용해시켜 2,6-나프탈렌 디카르복실
- <26> 산 아민 염 용액을 수득하는 단계;
- <27> c) 상기 b)단계의 아민 염 용액을 고온에서 여과한 후, 상기 여과액에 아세
- <28> 테이트를 가하고 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을

<29> 수득하는 단계; 및

<30> d) 상기 c)단계의 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 여과하고 가

<31> 열하여 탈 아민화하는 단계

<32> 를 포함한다.

<33> 또한, 본 발명의 바람직한 제 2 실시예에 따르면, 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제는 하기와 같은 공정으로 이루어진다.

<34> a) 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하여 혼합하는 단계;

<35> b) 상기 a)단계의 혼합물에 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 균

<36> 으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 혼합용매

<37> 를 가한 후, 가열하여 용해시켜 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 용액

<38> 을 수득하는 단계;

<39> c) 상기 b)단계의 아민 염 용액을 상온으로 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복

<40> 실산의 아민 염 결정을 수득하는 단계; 및

<41> d) 상기 c)단계의 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 여과하고 가

<42> 열, 건조하여 탈 아민화하는 단계

<43> 를 포함한다.

<44> 또한, 본 발명의 바람직한 제 3의 실시예에 따르면, 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제는 하기와 같은 공정으로 이루어진다.

<45> a) 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하여 혼합하는 단계;

<46> b) 상기 a)단계의 혼합물에 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 균

- <47> 으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 혼합용매
- <48> 를 가한 후, 가열하여 용해시켜 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 용액
- <49> 을 수득하는 단계;
- <50> c) 상기 b)단계의 아민 염 용액을 고온에서 여과한 후, 상기 여과액을 상온
- <51> 으로 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 수득하는 단
- <52> 계; 및
- <53> d) 상기 c)단계의 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 여과하고 가
- <54> 열, 건조하여 탈 아민화하는 단계
- <55> 를 포함한다.
- <56> 상기 본 발명의 바람직한 제 1 내지 제 3의 실시예의 공정에서 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하는 공정은 상온, 및 상압의 조건에서 실시되는 것이 바람직하다.
- <57> 본 발명에 사용되는 아민은 디아민 염을 형성하기 위해 사용되며, 그 종류엔 특별한 제약이 없으며, 특히 가격, 비열 등을 고려할 때 암모니아, 트리 메틸 아민, 트리 에틸 아민, 디에틸 아민, 디메틸 아민, 메틸 아민, 또는 에틸 아민 등을 사용하는 것이 좋다.
- <58> 상기 아민은 2,6-나프탈렌 디카르복실산 작용기에 대해 당량 이상의 함량이 필요하며, 바람직하게는 1.0 내지 1.2 당량으로 사용된다. 2,6-나프탈렌 디카르복실산과 염을 형성한 아민은 염을 가열하여 탈 아민화할 때 냉각하여 회수할 수 있다.

<59> 본 발명에 사용되는 용매는 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함한다. 상기 양자성 극성용매 중 알코올과 물은 1:1 내지 100:1의 무게비로 사용되는 것이 바람직하며, 상기 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 용매는 양자성 극성용매와 아세테이트가 1:1 내지 1:20의 무게비로 사용되는 것이 바람직하다.

<60> 상기 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매는 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염을 잘 녹이고, 아세테이트는 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염을 거의 녹이지 않는다. 하지만 상기 두 종류의 용매를 혼합한 혼합용액은 고온에서 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염에 용해도 상수가 커서 높은 온도에선 큰 용해도를 갖지만, 낮은 온도에서 용해도가 낮아 재결정에 바람직하다. 또한, 상기 용매를 사용할 경우, 90 % 이상의 높은 수율로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 정제할 수 있다. 에스테르 양단 알킬 체인의 길이가 길어질수록 더 많은 용매가 필요한데, 이는 알킬 체인의 길이가 길수록 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염의 용해도가 더 저하되기 때문이다.

<61> 상기 아세테이트의 종류에는 특별한 제한이 없으며, 그 예로는 특히 메틸 아세테이트(MA), 에틸 아세테이트(EA), 노르말 프로필 아세테이트(n-PA), 또는 이소 프로필 아세테이트(i-PA) 등이 있다.

<62> 상기 아세테이트 중 메틸 아세테이트는 파라자일렌을 산화시켜 테레프탈산을 제조하는 공정과 같이 초산을 용매로 사용하는 산화반응 공정의 부산물로 생성되는데, 본 발명의 원료물질인 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제조 시에도 발생되므로 이를 용매로 사용할 경우 메틸 아세테이트 처리비용과 다른 용매 구입비용을 절약하여 경제적이고,

환경 친화적이라는 장점이 있다. 또한 상대적으로 비열이 크지 않은 아세테이트를 사용하고, 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 용해시킬 때 사용하는 용매도 물보다 비열이 적은 메틸알코올을 사용한다는 점에서 에너지 절약의 효과가 있다.

<63> 본 발명의 정제방법 중, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 형태로 상기의 용매에 용해할 경우, 용해는 25~150 °C의 온도 범위에서 실시되는 것이 바람직하며, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염을 결정화하는 냉각은 -10~50 °C의 온도 범위에서 실시되는 것이 바람직하다.

<64> 상기와 같은 본 발명의 정제방법에 따르면, 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명은 정제 공정 중 사용된 용매를 재사용하고, 반응 공정의 부산물을 용매로 사용하여 환경 친화적이고, 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 용이하고 경제적으로 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 정제할 수 있다. 또한 불순한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에서 나프토익산과 포밀 나프토익산, 잔존해 있는 촉매 화합물의 양을 줄여 상업적으로 응용가능한 장점이 있다.

<65> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<66> [실시예]

<67> 실시예 1

<68> 상온 및 상압에서, 파이렉스(Pyrex) 재질의 뚜껑을 갖는 일구(1-neck) 삼각 플라스크에 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산 30.0 g, 및 트리에틸 아민 33.4 g을 넣고 혼합하였다. 50 °C에서 상기 혼합물에 메탄올 60 g을 가하고, 30 분 동안 교반하여 2,6-나프탈

렌 디카르복실산 아민 염의 용액을 수득하였다. 상기 아민 염 용액을 상온에서 7 μm 세공 크기(pore size)의 거름종이로 여과하고, 여과액에 메틸 아세테이트 240 g를 가하여 혼합한 후, 12 시간 동안 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 냉각 후 수득된 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 결정을 여과하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탈 아민화하여 정제된 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득하였다.

<69> 상기 수득한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 잔존하는 브롬 화합물, 코발트, 망간의 함량을 측정하였고, 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 수율, 순도, 및 색도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 이때 순도는 G.C로 측정하였다.

<70> 【표 1】

구분		실시예 1
용매	MeOH (g)	60
	MA (g)	240
냉각온도 ($^{\circ}\text{C}$)		0
수율 (%)		66.2
순도 (%)		99.31
색도 (Color-b)		2.15
T-Br (ppm)		87
Co (ppm)		24
Mn (ppm)		2

<71> 실시예 2

<72> 상온 및 상압에서, 파이렉스(Pyrex) 재질의 뚜껑을 갖는 사구(4-neck) 삼각 플라스크에 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산 30.0 g, 및 트리에틸 아민 33.4 g을 넣은 후, 여기에 메탄올 : 메틸 아세테이트가 2 : 8의 혼합비로 섞인 혼합용액 315 g을 가하고, 30 분 동안 교반하면서 55 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염의 용액을 수득

하였다. 상기 아민 염 용액을 상온에서 12 시간 동안 방치하여 결정화하고, 생성된 2,6-나프탈렌 디카르복실산 디아민 염 결정을 여과하고, 90 °C에서 탈 아민화하여 정제된 2,6-나프탈렌 디카르복실산 가루를 수득하였다.

<73> 상기 수득한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 잔존하는 브롬 화합물, 코발트, 망간의 함량, 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 수율, 순도, 및 색도는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

<74> 【표 2】

구분	실시예 2
용매 (중량%)	MeOH : MA = 20 : 80
용매량 (g)	315
수율 (%)	27.6
순도 (%)	99.75
색도 (Color-b)	1.14
T-Br (ppm)	288
Co (ppm)	693
Mn (ppm)	44

<75> 실시예 3~4

<76> 상기 실시예 2에서 용매로 메탄올 : 물 : 아세테이트가 2 : 0 : 8의 혼합비로 섞인 혼합용액을 하기 표 3에 나타낸 함량으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하였다. 이때 각각 실시예에서 아세테이트 종류를 달리하여 혼합하였다.

<77> 상기 실시예 3 내지 실시예 4에서 수득한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 잔존하는 브롬 화합물, 코발트, 망간의 함량, 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 수율, 순도, 및 색도는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

<78> 【표 3】

구분	실시예 3	실시예 4
용매 (중량%)	MeOH:H ₂ O:MA = 1.5:0.5:8.0	MeOH:H ₂ O:EA = 1.5:0.5:8.0
용매량 (g)	405	390
수율 (%)	74.7	82.5
순도 (%)	99.46	99.54
색도 (Color-b)	3.11	2.87
T-Br (ppm)	99.6	98.7
Co (ppm)	521	417
Mn (ppm)	31	25

<79> 실시예 5~8

<80> 상기 실시예 2에서 용매로 메탄올 : 물 : 아세테이트를 2 : 0 : 8의 혼합비로 섞인 혼합용액을 하기 표 4에 나타낸 함량으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하였다. 이때 각각 실시예에서 아세테이트 종류를 달리하여 혼합하였다.

<81> 상기 실시예 5 내지 실시예 8에서 수득한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 잔존하는 브롬 화합물, 코발트, 망간의 함량, 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 수율, 순도, 및 색도는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

<82>

【표 4】

구분	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
용매 (중량%)	MeOH:H ₂ O:MA = 1.75:0.25:8.00	MeOH:H ₂ O:EA = 1.75:0.25:8.00	MeOH:H ₂ O:n-PA = 1.75:0.25:8.00	MeOH:H ₂ O:i-PA = 1.75:0.25:8.00
용매량 (g)	270	325	370	500
수율 (%)	68.1	78.5	78.0	77.7
순도 (%)	99.58	99.62	99.46	99.67
색도 (Color-b)	2.01	1.85	1.99	2.53
T-Br (ppm)	100	86	77	73
Co (ppm)	647	739	1024	914
Mn (ppm)	46	46	59	51

<83> 실시예 9

<84> 상온 및 상압에서, 파이렉스(Pyrex) 재질의 뚜껑을 갖는 사구(4-neck) 삼각 플라스크에 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산 50.0 g, 및 트리에틸 아민 56.5 g을 넣은 후, 여기에 메탄올 : 물 : 메틸 아세테이트가 1.75 : 0.25 : 8.00의 혼합비로 섞인 혼합용액 315 g을 가하고, 1 시간 동안 교반하면서 55 ℃로 가열하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염의 용액을 수득하였다. 상기 아민 염 용액을 60 ℃에서 7 μ l 세공 크기의 필터로 감압 여과하고, 수득한 여과액을 55 ℃로 30 분 동안 가열하여 용액으로 만든 후, 상온에서 12 시간 동안 방치하여 결정화하였다. 생성된 2,6-나프탈렌 디카르복실산 디아민 염 결정을 여과하고, 90 ℃에서 탈 아민화하여 정제된 2,6-나프탈렌 디카르복실산 가루를 수득하였다.

<85> 실시예 10~11

<86> 상기 실시예 9에서 메틸 아세테이트를 대신하여 에틸 아세테이트, n-PA를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하였다.

<87> 상기 실시예 9 내지 11에서 수득한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 잔존하는 브롬 화합물, 코발트, 망간의 함량, 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 수율, 순도, 및 색도는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

<88> 【표 5】

구분	실시예 9	실시예 10	실시예 11
용매 (중량%)	MeOH:H ₂ O:MA = 1.75:0.25:8.00	MeOH:H ₂ O:EA = 1.75:0.25:8.00	MeOH:H ₂ O:n-PA = 1.75:0.25:8.00
용매량 (g)	450	500	530
수율 (%)	62.2	63.6	67.3
순도 (%)	99.57	99.71	99.69
색도 (Color-b)	3.60	1.89	2.36
T-Br (ppm)	84	116	109
Co (ppm)	21	182	162
Mn (ppm)	2	12	8

【발명의 효과】

<89> 본 발명에 따르면, 순도와 색상이 우수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 수득할 수 있다. 또한, 정제 공정 중 사용된 용매를 재사용하고, 반응 공정의 부산물을 용매로 사용하여 환경 친화적이고, 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 불순한 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 잔존해 있는 나프토익산과 포밀 나프토익산, 축매 화합물 등을 제거하여 용이하고, 경제적으로 순수한 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 정제할 수 있는 효과가 있다

【특허청구범위】**【청구항 1】**

2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법에 있어서,

2,6-나프탈렌 디카르복실산을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 용매를 사용하여 재결정하는 공정을 포함하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

- a) 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하여 혼합하는 단계;
 - b) 상기 a)단계의 혼합물을 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매에 용해시켜 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 용액을 수득하는 단계;
 - c) 상기 b)단계의 아민 염 용액을 여과한 여과액에 아세테이트를 가하고 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 수득하는 단계; 및
 - d) 상기 c)단계의 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 여과하고 가열하여 탈 아민화하는 단계
- 를 포함하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

- a) 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하여 혼합하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 혼합물에 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 혼합용매를 가한 후, 가열하여 용해시켜 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 용액을 수득하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 아민 염 용액을 상온으로 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 수득하는 단계; 및
- d) 상기 c)단계의 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 여과하고 가열, 건조하여 탈 아민화하는 단계를 포함하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

- a) 조 2,6-나프탈렌 디카르복실산에 아민을 가하여 혼합하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 혼합물에 알코올, 물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양자성 극성용매, 및 아세테이트를 포함하는 혼합용매를 가한 후, 가열하여 용해시켜 2,6-나프탈렌 디카르복실산 아민 염 용액을 수득하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 아민 염 용액을 고온에서 여과한 후, 상기 여과액을 상온으로 냉각하여 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 수득하는 단

계; 및

- d) 상기 c)단계의 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 아민 염 결정을 여과하고 가열, 건조하여 탈 아민화하는 단계를 포함하는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 양자성 극성용매 중 알코올과 물이 1:1 내지 100:1의 무게비로 사용되는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 양자성 극성용매와 아세테이트가 1:1 내지 1:20의 무게비로 사용되는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

【청구항 7】

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용해가 25~150 °C의 온도 범위에서 실시되고, 냉각이 -10~50 °C의 온도 범위에서 실시되는 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 정제방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.